

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-120022

(43)Date of publication of application : 28.04.1994

(51)Int.Cl. H01F 1/34
C01G 49/00
C04B 35/38

(21)Application number : 04-268501 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1992 (72)Inventor : MATSUTANI SHINYA
INOUE OSAMU
KUGIMIYA KOICHI
ISHII OSAMU
AONO YASUYUKI

(54) OXIDE MAGNETIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic material having a low composite loss in a high frequency zone and also having the temperature at which magnetic loss becomes minimum, is higher than the specific value.

CONSTITUTION: This oxide magnetic material is the sintered body containing at least the main composition of Fe₂O₃ of 61 to 67mol%, MnO of 3 to 36mol%, ZnO of 30mol% or less and the auxiliary composition of CaO of 0.05 to 0.5wt.%, SiO₂ of 0.005 to 0.2wt.%, and MxO_z of 0.01 to 0.5wt.% (provided that MxO_z contains at least a kind selected from ZrO₂, HfO₂, Ta₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, GeO₂, SnO₂, Sb₂O₃ and Bi₂O₃).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.05.1997

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2917706

[Date of registration] 23.04.1999

[Number of appeal against examiner's

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-120022

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/34		B		
C 0 1 G 49/00		B		
C 0 4 B 35/38		Z		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-268501	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成4年(1992)10月7日	(72)発明者	松谷 伸哉 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	井上 修 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	釘宮 公一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小銀治 明 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物磁性体材料

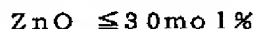
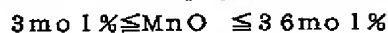
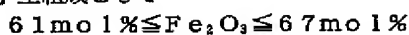
(57)【要約】

【目的】 高周波帯域(1MHz前後)において、磁気損失が少なく、かつ磁気損失が極小となる温度が60℃以上である磁性体材料を提供する。

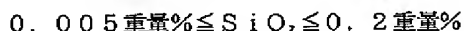
【構成】 主組成として Fe_2O_3 を61mol%以上67mol%以下、 MnO を3mol%以上36mol%以下、 ZnO を30mol%以下含有し、かつ副成分として CaO を0.05重量%以上0.5重量%以下および SiO_2 を0.005重量%以上0.2重量%以下を必ず含み、さらに M_xO_y を0.01重量%以上0.5重量%以下(但し、 M_xO_y は ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , GeO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 より選ばれた少なくとも1種類以上)を少なくとも含有する焼結体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】主組成として

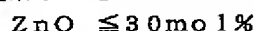


副成分として

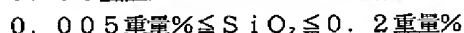
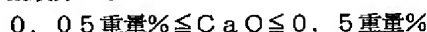


を少なくとも含有する焼結体であることを特徴とする酸化物磁性体材料。

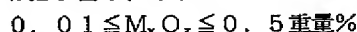
【請求項2】主組成として



副成分として



は必ず含み、さらに



(但し、式中の M_xO_x は、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 より選ばれた少なくとも1種類以上)を少なくとも含有する焼結体であることを特徴とする酸化物磁性体材料。

【請求項3】 M_xO_x の粒界層部分の濃度が、粒子内部の濃度の5倍以上であることを特徴とする、請求項2記載の酸化物磁性体材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インダクタンス部品、電源用トランスコア等に用いられる酸化物磁性体材料に関し、特に高周波特性に優れた低損失 MnZn 系または Mn 系フェライト磁性体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクス技術の発展にともなう機器の小型化・高密度化により、使用周波数の高周波化が進んでいる。例えばスイッチング電源用トランス磁芯その他に用いられる磁性体材料においても、高周波化への対応が必要とされ、特に小型化した場合の発熱を防止するために、高周波において低磁気損失であることが要求されている。

【0003】例えば磁芯材料等に適用される磁性体材料には、大きく分けて金属系材料と酸化物フェライト系材料がある。金属系の材料は、飽和磁束密度・透磁率とも高いという長所があるが、電気抵抗率が $10^{-6} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と低いため、高周波においては渦電流に起因する磁気損失が増大するという欠点があった。この欠点は、磁性体の厚さを薄くすることによって改善されるため、金属系材料を薄い箔状に加工し絶縁体をはさんで

ロール状に巻いたものも作られているが、薄体化には約 $10 \mu\text{m}$ 程度と限界があり、また複雑形状のものが作りにくい、高コストであるといった問題点がある。このため、 100kHz 程度の周波数帯域までしか使用不可能であった。

【0004】一方フェライト系材料は、飽和磁束密度は金属系材料の $1/2$ 程度と低い。しかしながら電気抵抗率は、通常用いられている MnZn 系のもので $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と、金属系材料に比べてはるかに高く、また、 CaO や SiO_2 等の添加物を用いることにより、電気抵抗率をさらに $10 \sim$ 数百 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで高めることができ、渦電流に起因する磁気損失が高周波数まで比較的小さく、特別な工夫をすることなく使用可能である。また複雑形状のものも容易に作れ、かつ低コストであるといった利点を持つ。このため、例えば 100kHz 以上のスイッチング周波数での電源用トランス磁芯材料としては、このフェライト系の材料が一般に用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなフェライト系材料といえども、 500kHz 以上になると渦電流に起因する磁気損失が増大して使用することができないという課題がある。

【0006】また、磁気損失の温度係数が室温付近で正であると、実使用時にトランスが磁気損失により発熱し、そのために温度が上昇し、温度上昇にともないさらに磁気損失が増大して発熱が大きくなることを繰り返す、熱暴走を起こす危険性がある。このため、室温付近での磁気損失の温度係数が負で、しかも実際に使用する $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 付近の温度で、磁気損失が最小となるような温度特性を持つことが要求される。

【0007】ところが充分低磁気損失な材料が無い上に、比較的磁気損失が低い材料では、一般に磁気損失最小温度が室温付近にあって熱暴走を起こしやすく、一方磁気損失最小温度が 60°C 以上にあるような材料は、非常に磁気損失が大きいという問題点があった。従って、超低磁気損失で同時に温度特性も良い材料は、現在まで得られていないという課題があった。

【0008】本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、高周波における磁気損失が極めて低く、かつ温度特性に優れた酸化物磁性体材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の酸化物磁性体材料は、主組成として、 Fe_2O_3 を $61 \text{mol}\%$ 以上 $67 \text{mol}\%$ 以下、 MnO を $3 \text{mol}\%$ 以上 $36 \text{mol}\%$ 以下、 ZnO を $30 \text{mol}\%$ 以下含有し、かつ副成分として CaO を 0.05 重量%以上 0.5 重量%以下および SiO_2 を 0.005 重量%以上 0.2 重量%以下を少なくとも含有する焼結体で

あるという構成を備えたものである。

【0010】

【作用】本発明において、MnZn系フェライトの主組成を限定する理由は、磁気損失の絶対値を減少させ、同時に磁気損失の温度特性を制御する必要性からである。

【0011】副成分の役割は、上記MnZn系フェライトの組成範囲内で、主に電気抵抗値を増大させ、渦電流にともなう磁気損失を低下させるものである。添加量の下限は、磁気損失低下の効果が表れるのに必要な最低限度である。一方上限を設定する理由は、添加量が増加し過ぎると透磁率の低下等を招き、磁気損失を増大させるためである。

【0012】これらの副成分は、一種類のみの単独添加でも効果が無くはないが、十分低損失な試料を得るためには、CaOおよびSiO₂の同時添加は必須である。

【0013】

【実施例】本発明は、複合フェライトの酸化物磁性体材料、中でもMnZnフェライトまたはMnフェライト（以下特に断わらない限り両者を併せてMnZnフェライトまたはMnZn系フェライトと総称する）に関し、主組成としてFe₂O₃を61mol%以上67mol%以下、MnOを3mol%以上36mol%以下、ZnOを30mol%以下含有し、かつ副成分としてCaOを0.05重量%以上0.5重量%以下およびSiO₂を0.005重量%以上0.2重量%以下を含有する構成を有する。

【0014】一般にフェライトの磁気特性のうち、飽和磁束密度・キュリー温度・損失極小温度などは、その主組成に依存し、一方、透磁率・残留磁束密度・保持力・磁気損失などは、主組成の影響も受けるが、微細構造によって支配される特性であるとされている。また、高周波で低損失なMnZnフェライトとしては、飽和磁束密度・キュリー温度・損失極小温度・透磁率が高いことが必要とされている（「粉体および粉末冶金」第34巻5号P191）。

【0015】飽和磁束密度は、ZnO量がある程度多く、Fe₂O₃量が多いほど増加する。しかしながら、ZnO量が多すぎるとキュリー温度が低下し、またFe₂O₃量が多すぎると透磁率及び比抵抗値が低下し、また透磁率が時間とともに変化していく現象であるDA（デイスアコモデーション）が発生し易くなることが知られている。このため低損失MnZnフェライトの主組成としては、Fe₂O₃を53～54mol%程度、ZnOを9～12mol%程度含有するものが最適とされている（「エレクトロニク・セラミクス」1985年冬号P44）。実際に開発されている低損失フェライトも、ほとんどがこの範囲内であり、低損失化は、この付近の主組成を用い、添加物・微細構造による検討が中心であった。

【0016】一方、MnZn系フェライトの磁気損失極

小温度については、従来は透磁率の温度特性によって説明がなされていた。すなわち、MnZn系フェライトの透磁率の温度変化を測定すると、一般に2つの極大が現れる。1つはキュリー温度直下の極大で、ホブキンソン効果によるプライマリーピークと呼ぶ。他の1つは室温近傍での極大で、セカンダリーピークと呼ぶ。このセカンダリーピークの温度で、磁気損失が極小になると言われていた。このセカンダリーピークは、結晶磁気異方性定数K₁の符号が温度上昇に伴って負から正の値に変わるK₁=0の温度に一致する。K₁は温度上昇に対して単調に増加するが、Fe²⁺は正のK₁を持つため、Fe²⁺の量が増加すると（すなわちFe₂O₃量が増加すると）セカンダリーピークの温度は低温側に移動する。従って、主組成のFe₂O₃量が多いと極小損失温度が低くなり過ぎるため、Fe₂O₃量は、54mol%程度以下が一般的であった。

【0017】しかし発明者等は、同一の添加物条件の元で、主組成比の異なるMnZn系フェライトを実際に作製し、主組成の効果を詳細に検討した。その結果、従来用いられていたものとは全く異なる、61mol%以上、67mol%以下と非常にFe₂O₃過剰な主組成において、特定の添加物を用いることにより、磁気損失極小温度が60℃以上で、かつ100kHz～数MHzでも低磁気損失なフェライトが得られることを見いだした。

【0018】従来、Fe₂O₃が非常に過剰な主組成においては、比抵抗値が低いため渦電流損失が増加するため高周波では使用できないと考えられていた。しかし、発明者等の検討によると、Fe₂O₃が非常に過剰な主組成においても、効果的な副成分を複合添加することで、ヒステリシス損失を増加させることなく、比抵抗値を増加させ磁気損失の絶対値を低減させることができることが明らかになった。すなわち特定の主組成を選択し、これに特定量のCaOおよびSiO₂を添加することにより、低磁気損失のものが得られる。

【0019】また、本発明の酸化物磁性体材料が、主組成としてFe₂O₃を61mol%以上67mol%以下、MnOを3mol%以上36mol%以下、ZnOを30mol%以下含有し、かつ副成分としてCaOを0.05重量%以上0.5重量%以下およびSiO₂を0.005重量%以上0.2重量%以下を必ず含み、さらにM_xO₂を0.01重量%以上0.5重量%以下（但し、M_xO₂はZrO₂、HfO₂、Ta₂O₅、Cr₂O₃、MoO₃、WO₃、Al₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃、GeO₂、SnO₂、Sb₂O₃、Bi₂O₃より選ばれた少なくとも1種類以上）を少なくとも含有する焼結体であると、より磁気損失の温度特性に優れ、かつ磁気損失の低い磁性体材料とすることができる。

【0020】このM_xO₂として2種類以上の金属酸化物を用い、CaOおよびSiO₂と合わせて4種類以上の

複合添加とした場合、 M_xO_x の内の一種の添加量が下限である0.01重量%未満であっても、用いられた M_xO_x 全ての合計量が0.01重量%以上であれば、複合添加による低損失化の効果は現れる。もちろん、複数の種類の M_xO_x それぞれが添加範囲内であっても問題はなく、 CaO および SiO_2 のみの場合に比べて磁気損失を低下させることができる。特に、 M_xO_x として、 ZrO_2 と他のもう一種の金属酸化物を複合して用いることは、低損失化と同時に、焼結体のチッピングや欠けを防止する点で有効である。また、本発明であげた以外の

10 添加物、例えば TiO_2 、 CoO 、 NiO 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 等を加えても、その量が特に多くない限り差支えない。
【0021】しかしながら、 CaO 、 SiO_2 および M_xO_x を適量添加していたとしても、主組成が異なれば、充分低損失な試料は得られない。また主組成が異なると、添加物による低損失化が認められなくなる場合もある。最も低損失な材料は、主組成、副成分の条件を同時に満たすことで実現できる。また、DAの問題は、例えば電源のトランスコアとして用いられる場合、励磁電流が初透磁率範囲を超えるため、特性に悪影響をうけないことが発明者等の検討の結果明らかになった。

【0022】磁気損失極小温度は、結晶磁気異方性定数 K_1 の符号が温度上昇に伴って負から正の値に変わる $K_1=0$ の温度に一致するため、正の K_1 を持つ Fe^{2+} の量が増加する（すなわち Fe_2O_3 量が増加すると）極小損失温度は低温側に移動し、室温以下になると考えられていた。しかし、主組成の Fe_2O_3 量が61mol%以上になると再び、室温で $K_1<0$ となるため（例えばジャーナルオブフィジカルソリステイ第18巻第684頁～(K.Ohta:J.Phys.Soc.Japan 18,684(1963))）、 Fe_2O_3 量過剰組成においても極小損失温度を40～60℃以上に制御可能である。

【0023】一方添加物による低損失化については、 CaO および SiO_2 を同時に添加し、これらを粒界に偏析させることにより高電気抵抗化させ、渦電流損失を減少させることができるが、これにさらに選択された3番目の添加物を用いることにより、より低損失化できる。

【0024】しかしながら発明者等の検討によると、この3番目の添加物についても粒界に析出させることが重要である。添加物を多量に用いると、必ず電気抵抗は高くなり、渦電流損失は減少するが、添加物のフェライト相への固溶は逆にヒステリシス損を増加させることになる。従って、添加物量はできる限り少なくし、粒界に薄く均一に析出させることにより、低損失な材料が得られる。すなわち、この M_xO_x の粒界層部分の濃度が、粒子内部の濃度の5倍以上にすることにより、さらに損失を低減できる。

【0025】その他、低磁気損失 $MnZn$ フェライトに必要な特性としては、焼結体の相対密度が4.6g/c

m^3 以上であることが望ましい。焼結密度が低いと、実効断面積が減少するため損失が増大する。また、焼結密度が低いと、焼成の冷却時に雰囲気の影響を受け易くなり、特に Fe_2O_3 が多いような組成では、精密に雰囲気制御を行わなければ本来の特性が得られにくくなる場合があり、製造時の歩留まりを下げる原因となる。また、電気抵抗率は、直流抵抗率が200～2kΩ・cm程度、交流抵抗率（1MHz）が20Ω・cm程度以上が望ましい。透磁率や電気抵抗率は結晶粒径によって変化する。粒径が小さすぎると透磁率が低くなり、また大きすぎると電気抵抗が低くなる。従って、平均結晶粒径は10μm以下が好ましく、2～5μm程度が望ましい。

【0026】本発明の $MnZn$ 系フェライト材料は、測定周波数がMHz帯域であっても、60℃以上の磁気損失極小温度を持ち、かつ超低磁気損失を示す。従って、本発明の酸化物磁性体材料を磁気コアとして用いたスイッチング周波数が100kHz～5MHzのスイッチング電源は、小型・高効率で、熱暴走する危険性が低いとめ好ましい応用分野である。

20 【0027】以下、 M_xO_x として一部のものをを用いた場合を中心に、実施例によって本発明を説明するが、実施例5および6に示すように、他の本発明の請求項に挙げた添加物を用いた場合にも、程度の差はあれ同様の効果が認められた。

【0028】（実施例1）出発原料に純度99.5%の $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $MnCO_3$ 、 ZnO の各粉末を用いた。これらの粉末を（表1）の組成比となり、合計重量が300gとなるようにそれぞれ秤量し、ボールミルにて湿式10時間混合粉碎し、乾燥させた。これらの混合粉末を850℃で2時間空气中で仮焼した後、 CaO が0.1重量%、 SiO_2 が0.02重量%となるように、 $CaCO_3$ と SiO_2 を添加し、再度ボールミルにて10時間、湿式混合粉碎して乾燥させ、仮焼粉末とした。

【0029】これらの仮焼粉末にポリビニルアルコールの5重量%水溶液を10重量%加え、30#のふるいを通過させて造粒した。これらの造粒粉を一軸金型成形し、この成形体を500℃で1時間、空气中でバインドアウトした後、次の2種類の焼成条件で焼成した。

【0030】焼成条件は、焼成温度を1200℃とし、昇温時および最高温度保持時をフェライトの平衡酸素分圧に応じて O_2 雰囲気制御し、冷却時窒素中の雰囲気とした。この時、焼成時間及び成形時の圧力を、焼結体の平均結晶粒径が3～5μm程度、焼結体密度がほぼ4.6g/cm³程度で、4.5～4.7g/cm³の範囲内に入るように変化させた。

【0031】特性の測定は、得られた焼結体より外径20mm、内径14mm、厚さ3mmのリング状試料を切り出し、1MHz・50mTにおける磁気損失を、20℃～120℃の間で20℃きざみで測定した。磁気損失の測定方法はリング状フェライトコアに絶縁テープを一

層巻いた後、線径0.26mmφの絶縁導線を全周にわたって一層巻いた試料を準備し、交流B-Hカーブ・トレーサーを用いて測定した。結果を(表1)に示した。*

*【0032】

【表1】

試料 No	組成比 (mol%)			損失極小温度(°C)/損失値(kW/m ³)	実施例 比較例
	Fe ₂ O ₃	ZnO	MnO		
1	60	4	36	60/1020	比較例
2	60	15	25	40/800	比較例
3	60	30	10	80/920	比較例
4	61	0	39	40/1100	比較例
5	61	3	36	60/650	実施例
6	61	15	24	60/540	実施例
7	61	30	9	100/670	実施例
8	61	31	8	100/880	比較例
9	62	10	28	60/250	実施例
10	62	20	18	80/220	実施例
11	64	0	36	60/680	実施例
12	64	8	28	60/450	実施例
13	64	15	21	80/150	実施例
14	64	22	14	100/420	実施例
15	66	10	24	80/250	実施例
16	66	20	14	100/270	実施例
17	67	0	33	80/690	実施例
18	67	15	18	100/520	実施例
19	67	30	3	120/670	実施例
20	67	31	2	120/820	比較例
21	68	0	32	80/900	比較例
22	68	15	17	100/870	比較例
23	68	30	2	120/940	比較例

【0033】(表1)の結果より明らかなように、主組成の効果について、Fe₂O₃が61mol%以上67mol%以下、MnOが3mol%以上36mol%以下、ZnOが0mol%以上30mol%以下の範囲内で、60°C以上に損失極小温度を持ち、かつ損失が700kW/m³以下と低損失であった。さらに、Fe₂O₃が62mol%以上66mol%以下、ZnOが10mol%以上20mol%以下の範囲内で、損失は300kW/m³程度以下と超低損失となった。

【0034】(実施例2)実施例1と同様の方法で、(表2)の組成比となり、CaOが0.1重量%、SiO₂が0.02重量%、Ta₂O₅が0.1重量%となるように、CaCO₃とSiO₂とTa₂O₅を添加し、実施例1とおなじ焼成条件で焼結体を作製した。得られた焼結体より、実施例1と同様の方法・条件で磁気損失の温度特性を測定した。結果を(表2)に示した。

*【0035】

【表2】

試料 No	組成比 (mol%)			損失極小温度(°C)/損失値(kW/m ³)	実施例 比較例
	Fe ₂ O ₃	ZnO	MnO		
1	60	4	36	60/850	比較例
2	60	15	25	40/630	比較例
3	60	30	10	80/720	比較例
4	61	0	39	40/980	比較例
5	61	3	36	60/580	実施例
6	61	15	24	60/450	実施例
7	61	30	9	100/590	実施例
8	61	31	8	100/710	比較例
9	62	10	28	60/180	実施例
10	62	20	18	80/150	実施例
11	64	0	36	60/570	実施例
12	64	8	28	60/250	実施例
13	64	15	21	80/90	実施例
14	64	22	14	80/220	実施例
15	66	10	24	80/200	実施例
16	66	20	14	100/170	実施例
17	67	0	33	80/590	実施例
18	67	15	18	100/460	実施例
19	67	30	3	120/560	実施例
20	67	31	2	120/720	比較例
21	68	0	32	80/820	比較例
22	68	15	17	100/730	比較例
23	68	30	2	120/840	比較例

【0036】(表2)の結果より明らかなように、実施例1と同様にFe₂O₃が61mol%以上67mol%以下、MnOが3mol%以上36mol%以下、ZnOが0mol%以上30mol%以下の範囲内で、60°C以上に損失極小温度を持ち、かつ損失が600kW/m³以下と低損失であった。さらに、Fe₂O₃が62mol%以上66mol%以下、ZnOが10mol%以上20mol%以下の範囲内で、損失は200kW/m³程度以下、最低で90kW/m³と超低損失となった。この結果を、実施例1の(表1)と比較すると、CaOとSiO₂以外にさらにTa₂O₅を添加した(表2)では、主組成にもよるが、磁気損失が約100kW/m³程度低下した。

【0037】次にこれらの試料を破壊し、その破断面を観察すると、いずれも粒界破壊を生じ、平均結晶粒径は、約4μmであった。そこで、No. 5, 7, 11, 17, 19の試料について、破断面のTa元素の分布を、SIMS(2次イオン質量分析装置)を用いて測定した。まず、分析範囲を3μm径に絞って、同一試料について数十点分析したところ、Ta濃度は分析位置によって若干の差があった。そこで分析範囲を50×50μ

mとして、平均的なTa濃度を求めることとし、破断面からのTa元素の深さ方向のプロファイルを測定した。その結果、いずれの試料においても、Ta濃度は、破断面(すなわち粒界部分)から深くなる(粒子内部に進む)に従って低下し、数十nm程度の深さからあとはほぼ一定となった。そこで粒界部分と、濃度がほぼ一定となった粒子内部のTa濃度を比較してみると、いずれの試料においても粒界部分の濃度が約10倍高くなっていた。

【0038】(実施例3)実施例1と同様の方法で、組成比がFe₂O₃=65mol%、MnO=17mol%、ZnO=18mol%となり、合計重量が300gとなるようにそれぞれの粉体を秤量し、ボールミルにて湿式10h混合粉碎し、乾燥させた。この混合粉末を800°Cで2時間空気中で仮焼した後、CaOとSiO₂が(表3)の量となるように、CaCO₃とSiO₂を添加し、再度ボールミルにて10h、湿式混合粉碎して乾燥させ、仮焼粉末とした。これらの仮焼粉末より、実施例1の焼成条件と同様の方法で焼結体を作製した。

【0039】これらの焼結体について、実施例1と同方法・同条件(1MHz, 50mT)で磁気損失の温度依

存性を測定した。その結果、焼結体の磁気損失はいずれのCaOとSiO₂量においても、80℃で極小値を示した。極小磁気損失値をkW/m³の単位で(表3)に示*

した。

【0040】

【表3】

SiO ₂ 添加量 (wt%)		0	0.003	0.005	0.01	0.1	0.2	0.3
CaO 添加量 (wt%)	0	1610	1370	1190	990	850	770	700
	0.03	1390	970	610	460	580	690	620
	0.05	1280	650	310	240	270	340	540
	0.1	1110	460	220	180	260	280	410
	0.2	1140	490	280	220	250	320	520
	0.5	1180	520	320	240	270	350	670
	0.6	1220	600	550	530	550	610	820

【0041】(表3)より明らかなように、CaOまたはSiO₂の単独添加では高磁気損失であるが、両者を組み合わせることにより低磁気損失化し、特に0.05≤CaO≤0.5重量%、0.005≤SiO₂≤0.2重量%の範囲内にあるときは、磁気損失が300kW/m³前後と低磁気損失であった。

【0042】(実施例4) 実施例3と同様の方法で、組成比がFe₂O₃=65mol%、MnO=17mol%、ZnO=18mol%からなり、ZrO₂が0.05重量%、CaOとSiO₂が(表4)の量となるよう*

※に、ZrO₂、CaCO₃およびSiO₂を添加し、実施例1の焼成条件で焼結体を作製した。得られた焼結体より切り出したリング状試料について、実施例3と同じ条件で磁気損失の温度依存性を測定した。その結果、いずれのCaOとSiO₂量においても80℃で極小値を示した。この極小磁気損失値をkW/m³の単位で(表4)に示した。

【0043】

【表4】

SiO ₂ 添加量 (wt%)		0	0.003	0.005	0.01	0.1	0.2	0.3
CaO 添加量 (wt%)	0	1580	1270	1020	860	780	650	620
	0.03	1250	870	550	320	450	570	590
	0.05	1080	570	280	180	210	300	500
	0.1	950	400	180	120	150	220	380
	0.2	940	440	210	140	170	280	480
	0.5	1020	480	280	180	280	320	550
	0.6	1120	580	450	470	490	530	770

【0044】実施例2の(表3)および(表4)を比較すると明らかなように、どちらの焼結体においても、CaOとSiO₂量のあらゆる組合せに対して、さらにZrO₂を添加したものはより低磁気損失化した。しかしながら、もともと磁気損失の低い、0.05≤CaO≤0.5重量%、0.005≤SiO₂≤0.2wt%の範囲内に対するZrO₂の添加が、磁気損失の絶対値から考えて、効果的であった。

【0045】(実施例5) 実施例1と同様に、組成比がFe₂O₃=65.5mol%、MnO=17.5mol%、ZnO=17mol%となり、合計重量が300gとなるようにそれぞれの粉体を秤量し、ボールミルにて湿式10時間混合粉碎し、乾燥させた。この混合粉末を800℃で2時間空気中で仮焼した後、CaOが0.1重量%、SiO₂が0.02重量%となり、ZrO₂、HfO₂、Ta₂O₅、Cr₂O₃、MoO₃、WO₃、Al₂O₃

、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 が(表5)の量となるように、 CaCO_3 およびそれぞれの金属酸化物を添加した焼結体を、実施例1の焼成条件で作製した。

【0046】得られた焼結体より切り出したリング状試料について、実施例1と同じ条件で磁気損失の温度依存*

*性を測定したところ、損失はいずれの試料においても、 80°C で極小値を示した。この極小損失値を kW/m^3 の単位で(表5)に示した。

【0047】

【表5】

添加量(wt%)	0	0.005	0.01	0.1	0.2	0.5	0.6
ZrO_2	270	260	180	160	120	160	280
HfO_2	270	250	210	180	130	200	350
Ta_2O_5	270	260	180	170	120	170	320
Cr_2O_3	270	280	220	210	160	220	390
MoO_3	270	260	240	160	180	210	420
WO_3	270	250	230	190	170	200	380
Al_2O_3	270	270	220	200	150	190	380
Ga_2O_3	270	250	180	170	130	170	360
In_2O_3	270	270	190	140	160	190	370
GeO_2	270	250	180	140	100	160	330
SnO_2	270	260	220	190	170	230	380
Sb_2O_3	270	260	190	180	190	220	340
Bi_2O_3	270	270	200	190	160	240	380

【0048】(表5)より明らかなように、 CaO と SiO_2 のみの添加に比べ、さらに ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 を複合して添加したものは、特定の添加範囲内でより低磁気損失化し、最低損失値は $\text{GeO}_2=0.2$ 重量%添加で 100 kW/m^3 と超低損失であった。

【0049】次にこれら各副成分を用いた試料のうち、最も低損失となった添加量(0.1または0.2重量%)の試料について、実施例2と同様の方法で、破断面からの各添加金属元素の深さ方向のプロファイルを測定した。その結果、いずれの試料においても、添加金属濃度は粒界部分から粒子内部に進むに従って低下し、数十nm程度の深さからあとはほぼ一定となった。そこで粒界部分と濃度がほぼ一定となった粒子内部の濃度を比較してみると、いずれの試料においても粒界部分の濃度が約10～数十倍高くなっていた。

【0050】(実施例7)実施例1と同様の方法で、 Fe_2O_3 、 MnCO_3 、 ZnO の各粉末を用い、これらの粉末を、組成比が $\text{Fe}_2\text{O}_3=63\text{ mol}\%$ 、 $\text{MnO}=20\text{ mol}\%$ 、 $\text{ZnO}=17\text{ mol}\%$ となり、合計重量が 300 g となるようにそれぞれ秤量し、これにさらに、

最終的な焼結体において CaO が0.1重量%、 SiO_2 が0.02重量%、 Ta_2O_5 が0.05重量%となるように、 CaCO_3 と SiO_2 と Ta_2O_5 を秤量添加し、ボールミルにて湿式10時間混合粉碎し、乾燥させた。この混合粉末を $800\sim1200^\circ\text{C}$ の各温度で2時間空气中で仮焼した後、再度ボールミルにて10～20時間、湿式混合粉碎して乾燥させ、仮焼粉末とした。

【0051】この仮焼粉末に、ポリビニルアルコールの5重量%水溶液を10重量%加え、30#のふるいを通過させて造粒し、一軸金型成形した後、 1200°C で1時間、実施例1に示した雰囲気条件で焼成し、焼結体を得た。また同様の方法で、 Ta_2O_5 のみ、添加を仮焼後の粉碎時とした試料を作製した。得られた焼結体より切り出したリング状試料について、実施例1と同様に磁気損失の温度依存性を測定したところ、損失はいずれの試料においても 80°C で極小値を示した。また焼結体破断面の電子顕微鏡観察により、焼結体の平均結晶粒径を測定した。さらに、実施例2と同様の方法で、粒界層および粒子内部におけるTa濃度を測定し、粒界部濃度/粒内部濃度比を決定した。結果を(表6)に示した。

【0052】

【表6】

No	Ta添加	仮焼 ℃	焼成 ℃	成形 Kg/cm ²	密度 g/cm ³	粒径 μm	最小損失 kW/m ³	Ta 濃度比	実 比
1	無添加	900	1200	500	4.38	8	350	--	比
2	仮焼前	900	1200	500	4.38	3	220	>10	実
3	仮焼前	1000	1200	500	4.30	3	210	10	実
4	仮焼前	1100	1200	500	4.21	4	250	6	実
5	仮焼前	1200	1200	500	3.99	4	480	4	比
6	仮焼前	1200	1200	1500	4.20	4	320	4	比
7	仮焼後	900	1200	500	4.39	3	180	>10	実
8	仮焼後	1000	1200	500	4.35	3	230	>10	実
9	仮焼後	1100	1200	500	4.17	4	260	>10	実
10	仮焼後	1200	1200	500	3.87	3	470	>10	実

【0053】(表6)より明かなように、無添加のものに比べ、Ta₂O₅により、より低磁気損失化するが、Ta濃度比が5以下の場合にはその効果が大幅に低減した。なお、焼結体密度が4.5g/cm³未満の試料10では、Ta濃度比が5以上であっても、若干高損失であった。

【0054】(実施例8) 実施例7と同様に、組成比がFe₂O₃=65mol%、MnO=22mol%、ZnO=13mol%となり、CaOが0.1重量%、SiO₂が0.02重量%、Ta₂O₅が0.05重量%となるように、CaCO₃とSiO₂とTa₂O₅を添加した焼結体を、1200℃-5時間焼成で、実施例1の雰囲気*

*で焼成し、焼結体を得た。また同様の方法で、Ta₂O₅のみ添加を仮焼後の粉碎時とした試料を作製した。得られた焼結体より切り出したリング状試料について、実施例1と同様に磁気損失の温度依存性を測定したところ、損失はいずれの試料においても80℃で極小値を示し

た。また焼結体破断面の電子顕微鏡観察により、焼結体の平均結晶粒径を測定した。さらに、実施例2と同様の方法で、粒界層および粒子内部におけるTa濃度を測定し、粒界部濃度/粒内部濃度比を決定した。結果を(表7)に示した。

【0055】

【表7】

No	Ta添加	仮焼 ℃	焼成 ℃	成形 Kg/cm ²	密度 g/cm ³	粒径 μm	最小損失 kW/m ³	Ta 濃度比	実 比
1	無添加	900	1200	500	4.65	4	250	--	比
2	仮焼前	900	1200	500	4.70	4	120	>10	実
3	仮焼前	1000	1200	500	4.68	4	150	9	実
4	仮焼前	1100	1200	500	4.65	5	170	5	実
5	仮焼前	1200	1200	500	4.57	5	310	3	比
6	仮焼前	1200	1200	1500	4.62	5	320	3	比
7	仮焼後	900	1200	500	4.65	4	150	>10	実
8	仮焼後	1000	1200	500	4.61	4	130	>10	実
9	仮焼後	1100	1200	500	4.65	5	140	>10	実
10	仮焼後	1200	1200	500	4.45	4	200	>10	実

【0056】(表7)より明かなように、無添加のものに比べ、Ta₂O₅により、より低磁気損失化するが、Ta濃度比が5以下の場合にはその効果が大幅に低減した。なお、焼結体密度が4.5g/cm³未満の試料10では、Ta濃度比が5以上であっても、若干高損失であった。

【0057】(実施例9) 実施例2と同様の方法で、組成比がFe₂O₃=64mol%、MnO=21mol%、ZnO=15mol%となり、CaOを0.1重量%、SiO₂を0.02重量%、GeO₂を0.05重量

%となる比率で添加した仮焼粉末を用意し、実施例1の焼成条件で焼結体(a)を作製した。

【0058】また同様に、主組成がFe₂O₃=64mol%、MnO=16mol%、ZnO=21mol%となり、CaOを0.1重量%、SiO₂を0.02重量%、GeO₂を0.05重量%となる比率で添加した仮焼粉末を用意し、実施例1の焼成条件で焼結体(b)を作製した。

【0059】また同様に、主組成がFe₂O₃=52mol%、MnO=38mol%、ZnO=10mol%と

し、CaOを0.1重量%、SiO₂を0.02重量%、GeO₂を0.05重量%添加し、実施例1の焼成条件で焼結体(c)を作製した。これらの焼結体の磁気損失を実施例1と同様の方法・条件で測定した。

【0060】焼結体は、密度4.63 g/cm³で、80℃で磁気損失極小温度を持ち、磁気損失値は100 kW/m³の本開発品の超低磁気損失材である。また焼結体(b)は、密度4.59 g/cm³で、100℃で磁気損失極小温度を持ち、磁気損失値は230 kW/m³の本開発品の超低磁気損失材である。一方焼結体(c)は、密度

* 4.55 g/cm³で、60℃磁気損失極小温度を持ち磁気損失値は850 kW/m³である従来材料である。

【0061】これらの3種類の試料について、それぞれの損失極小温度において、磁束密度Bと周波数fの積、 $B \cdot f = 50$ (mT · MHz) で一定となる条件で磁気損失を測定した(この条件では、同一出力時の電源トランスでコアサイズが一定となる)。結果を(表8)に示した。

【0062】

*10 【表8】

磁束密度 (mT)	周波数 (MHz)	焼結体の磁気損失 (kW/m ³)		
		a	b	c
250	0.2	7050	6700	2320
167	0.3	1070	1270	1360
100	0.5	380	480	910
50	1	100	230	850
25	2	140	200	1070
10	5	280	320	1190
5	10	560	830	-----

【0063】(表8)より明らかなように、これらの焼結体は0.5~2 MHz付近で損失が最小となる。(a)(b)と(c)を比較すると、300 kHz以上で本発明の焼結体(a)(b)が有利となる。しかしながら10 MHzでは、かなり損失が増加し、他の材料(例えば、NiZn系フェライト)に対する優位性がなくなる。

【0064】次にこれらの焼結体より、それぞれE型コイル

※アを切り出し、これを用いてフォワード方式のスイッチング電源回路を試作し、磁気損失にあたる温度上昇を評価した。一定の軽負荷条件下で、周波数、磁束密度にたいする磁芯の温度上昇について測定した。結果を(表9)に示した。

【0065】

【表9】

焼結体	周波数 (MHz)	磁束密度 (mT)	温度上昇 (℃)	実施例 比較例
a	0.1 0.2 0.3 0.5 1 2 5 10	50 100 167 250 500 1000 1670 2500	1 1.4 1.6 1.8 2.1 2.3 2.7 3.0	実施例
b	0.1 0.2 0.3 0.5 1 2 5 10	50 100 167 250 500 1000 1670 2500	1 1.2 1.4 1.6 1.8 2.1 2.3 2.7	実施例
c	0.1 0.2 0.3 0.5 1 2 5 10	50 100 167 250 500 1000 1670 2500	1 1.8 2.1 2.3 2.7 3.0 3.4 3.8	比較例

【0066】(表9)より明らかなように、トランスの磁芯損失による温度上昇許容値を25℃見込んだ場合、焼結体(c)を用いた電源は温度上昇が大きく、あまり高周波では使用できないことが分かる。これに対して、開発したフェライト材料(a)または(b)を用いた電源は温度上昇が少なく、50mTで2MHzまで充分使用できる。これは、用いた材料が超低磁気損失で、かつ温度特性が良好なためである。より高周波では磁束密度を下げて使用するのが一般的であるので、(表8)の結果より5MHzまで使用可能と考えられる。しかしながら、2

10 MHz以上のスイッチング電源は回路側の損失が増大するため、現時点では現実的ではない。
【0067】以上の結果より、開発したフェライト材料を用いたスイッチング周波数が100kHz~2MHzの電源は、発熱が少なく高効率で、熱暴走する危険性が低い。また、特に300kHz以上でその特徴が顕著と*

*なり、電源回路側の損失が減少すれば、5MHzまで使用可能である。

【0068】

【発明の効果】以上説明した通り本発明は、主組成として、 Fe_2O_3 を61mol%以上67mol%以下、 MnO を3mol%以上36mol%以下、 ZnO を30mol%以下含有し、かつ副成分として CaO を0.05重量%以上0.5重量%以下および SiO_2 を0.005重量%以上0.2重量%以下を少なくとも含有した焼結体の酸化物磁性体材料であるため、従来にない低磁気損失でかつ温度特性に優れた材料である効果がある。また、本発明の酸化物磁性体材料を例えばスイッチング電源の磁芯として応用すると、低発熱・高効率で、温度暴走の危険性の少ないものとすることができる効果もある。

フロントページの続き

(72)発明者 石井 治
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 青野 保之
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内